

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-527559

(P2001-527559A)

(43) 公表日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	P I	フィート (参考)
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	J
7/06		7/06	
7/48		7/48	
C 0 8 F 291/00		C 0 8 F 291/00	
C 0 8 L 61/00		C 0 8 L 61/00	
		審査請求 有	予備審査請求 有 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願平10-549440  
 (86) (22) 出願日 平成10年5月11日 (1998. 5. 11)  
 (86) 翻訳文提出日 平成11年11月10日 (1999. 11. 10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US98/09673  
 (87) 国際公開番号 WO98/51276  
 (87) 国際公開日 平成10年11月19日 (1998. 11. 19)  
 (31) 優先権主張番号 08/854, 513  
 (32) 優先日 平成9年5月12日 (1997. 5. 12)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー  
 アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、  
 ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、  
 プラザ  
 (72) 発明者 ミッド、サンジーヴ  
 アメリカ合衆国オハイオ州、ブルー、アッ  
 シュ、ディアクロス、パークウェイ  
 9274、アパートメント 2ディ  
 (74) 代理人 弁理士 曾我 道隆 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強化されたグラフト型ポリマーを含むパーソナルケア組成物

(57) 【要約】

強化されたグラフト型ポリマーを含む、ヘアケア、化粧品及びネイル組成物のようパーソナルケア組成物が開示されている。

(2)

特表2001-527559

## 【特許請求の範囲】

1. (a) 粘着性コポリマーであって、前記コポリマーは、約0℃から約45℃のT<sub>g</sub>を有する有機ポリマー主鎖によって特徴づけられ、前記コポリマーは、アクリル系及びメタクリル系モノマー単位から成る主鎖にグラフト化された1個以上の側鎖を含有し、前記側鎖の各々は、約50℃から200℃超のT<sub>g</sub>を持ち、前記側鎖の数平均分子量は約1000を超えるものである；及び

(b) パーソナルケア担体、

から成ることを特徴とするパーソナルケア組成物。

2. 前記主鎖モノマー単位が、不飽和アルコール、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和無水物、不飽和モノカルボン酸のアルコールエステル、不飽和ジカルボン酸のアルコールエステル、不飽和無水物のアルコールエステル、不飽和モノカルボン酸のアルコキシ化エステル、不飽和ジカルボン酸のアルコキシ化エステル、不飽和無水物のアルコキシ化エステル、不飽和モノカルボン酸のアミノアルキルエステル、不飽和ジカルボン酸のアミノアルキルエステル、不飽和無水物のアミノアルキルエステル、不飽和モノカルボン酸のアミド、不飽和ジカルボン酸のアミド、不飽和無水物のアミド、不飽和モノカルボン酸の塩、不飽和ジカルボン酸の塩、不飽和無水物の塩、不飽和炭化水素、不飽和複素環、及びそれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする、請求項1に記載のパーソナルケア組成物。

3. 前記主鎖モノマー単位が、アクリル酸、メタクリル酸、N, N-ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、四級化ジメチルアミノエチルメタクリレート、ビニルピロリドン、アクリル酸又はメタクリル酸のC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキルエステル、スチレン、アルファ-メチルスチレン、n-ブチルスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルト

ルエン、2-メトキシエチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メチルメタクリレート、上記のいずれかの酸及びアミンの塩、及びそれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする、請

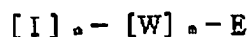
(3)

特表2001-527559

求項2に記載のパーソナルケア組成物。

4. 前記主鎖モノマー単位が、アクリル酸、メタクリル酸、2-メトキシエチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メチルメタクリレート、及びそれらの混合物から成る群から選ばれ、前記主鎖が約0℃から約45℃の $T_g$ を有することを特徴とする、請求項3に記載のパーソナルケア組成物。

5. 前記側鎖が、一般式：

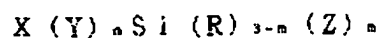


[式中、Iは開始剤であり、 $n=0$ 又は1、Wは、アクリル酸モノマー単位、メタクリル酸モノマー単位及びそれらの混合物から成る群からのモノマー単位であり、Eは末端キャップ化基であり、そして $m$ は約10から約2000の整数である]で表わされ、前記側鎖の前記モノマー単位が、アクリル酸モノマー単位、メタクリル酸モノマー単位、及びそれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする、請求項1に記載のパーソナルケア組成物。前記モノマーの非限定的部類には、 $C_1-C_{18}$ の直鎖及び分岐鎖型アクリレートエステル、 $C_1-C_{18}$ の直鎖及び分岐鎖型メタクリレートエステル、及びそれらの混合物が挙げられる。

6. 前記側鎖の各々の前記モノマー単位が、アクリル酸、メタクリル酸、*n*-プロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートから成る群から選ばれるモノマー単位から選ばれ、前

記ポリマーの各側鎖が約50℃から約200℃の $T_g$ を有することを特徴とする、請求項9に記載のパーソナルケア組成物。

7. 前記主鎖が、更に、ポリシロキサン含有マクロモノマー単位を持つ1個以上の側鎖を含み、前記ポリシロキサン含有マクロモノマー側鎖が約1,000から約50,000の重量平均分子量を持ち、そして化学式：



[式中、Xは、前記ビニルモノマー単位と共重合出来るビニル基であり；Yは二

(4)

特表2001-527559

価の結合基であり：

Rは、水素、ヒドロキシル、C1-C6アルキル、C1-C6アルコキシ、C2-C6アルキルアミノ、フェニル、C1-C6アルキル又はアルコキシ置換型フェニルから成る群から選ばれ：

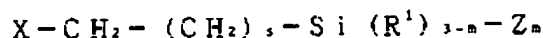
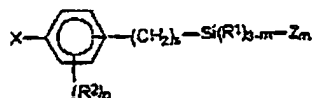
Zは、少なくとも約1000の数平均分子量を持つ一価のシロキサンポリマー部分であり、共重合条件のもとで本質的に反応性がなく、重合後に前記ビニルポリマー主鎖から吊り下がり；

nは0又は1であり；そして

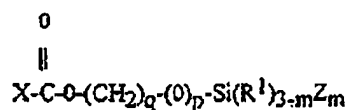
mは1から3の整数である]

に相当することを特徴とする、請求項1に記載のパーソナルケア組成物。

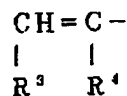
8. 前記ポリシロキサン含有マクロモノマー単位が、



及び



[式中、sは0、1、2、3、4、5又は6であり；mは1、2又は3であり；pは0であり；qは2、3、4、5又は6であり；R<sup>1</sup>は、水素、ヒドロキシル、C1-C6アルキル、C1-C6アルコキシ、C2-C6アルキルアミノ、フェニル、C1-C6アルキル又はアルコキシ置換型フェニルから成る群から選ばれ、R<sup>2</sup>は、C1-C6アルキル又はC1-C6アルキル置換型フェニルから成る群から選ばれ；nは0、1、2、3又は4であり；Xは次式であり、

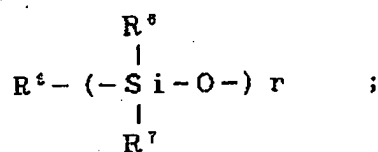


(5)

特表2001-527559

式中、 $R^3$ は、水素又は $-COOH$ であり； $R^4$ は水素、メチル又は $-CH_2CO$   
 $OH$ である；

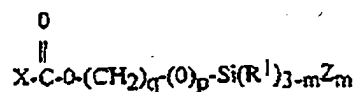
Zは



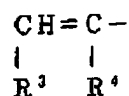
式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$ は、独立して、各々、水素、ヒドロキシル、 $C1-C6$   
 $6$ アルキル、 $C1-C6$ アルコキシ、 $C2-C6$ アルキルアミノ、フェニル、 $C$   
 $1-C6$ アルキル-又はアルコキシ-置換型フェニルから成る群から選ばれ、そ  
 してrは約14から約700の整数である]

から成る群から選ばれることを特徴とする、請求項15に記載の組成物。

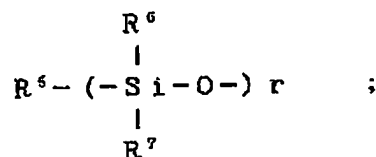
9. 前記ポリシロキサン含有マクロモノマー単位が、化学式：



[式中、mは1であり；pは0であり；qは3であり； $R^1$ はメチルであり；X  
 は次式であり



式中、 $R^3$ は水素であり； $R^4$ はメチルである；そしてZは



式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$ は、独立して、水素、ヒドロキシル、 $C1-C6$ アル  
 $キル$ 、 $C1-C6$ アルコキシ、 $C2-C6$ アルキルアミノ、フェニル、 $C1-C$   
 $6$ アルキル-又はアルコキシ-置換型フェニルから成る群から選ばれ、そしてr

(6)

特表2001-527559

は、約14から約700の整数である]

に相当することを特徴とする、請求項16に記載の組成物。

10. シャンプー、石鹸、ローション、クリーム、発汗抑制剤、ネイルエナメル、スティック形口紅、ファンデーション、マスカラ、日焼け止め、ヘアスプレー、ムース又はヘアセッティングトニックの形態であることを特徴とする、請求項1に記載のパーソナルケア組成物。

(7)

特表2001-527559

**【発明の詳細な説明】**

強化されたグラフト型ポリマーを含むパーソナルケア組成物

**技術分野**

本発明は、強化されたグラフト型線状ポリマーを含む、ヘアケア、化粧品及びネイル組成物のようなパーソナルケア組成物に関する。

**発明の背景**

ローション、クリーム、乳化液、パック、メイクアップ（例えば、ファンデーション、スティック形口紅、アイシャドウ等）のような化粧品組成物及び毛髪組成物は、人の外観を引き立たせるのに使用される。多くのパーソナルケア製品には、いろいろな樹脂類、ゴム類、及び粘着性ポリマーが含まれる。ポリマーは、増粘化、感触性能、被膜形成性能、活発な沈着、活発な浸透、毛髪保持等を含めて種々の目的のために使用される。従って、パーソナルケア製品に使用するために改良された性質を有するポリマーを開発するための絶え間ない研究が行なわれている。例えば、特定の形状を維持したいという希望は広く持たれている。これを行なう最も一般的な方法は、シャンプーおよび／またはコンディショニングをした後の湿った毛髪へ、或いは乾燥したスタイリング済みの毛髪へスタイリング組成物を塗布することである。これらの組成物は、一時的なセッティング効果を発現するが、それらは水又はシャンプーで取り除くことが出来る。セッティング効果を発現させるために組成物で使用する物質は一般的に樹脂であり、ムース、ゲル、ローション又はスプレーの形で利用されてきた。

多くの人々は、ヘアスプレー組成物からは高いレベルのスタイル維持、即ち保持を望んでいる。一般的には、ヘアスプレーにおいては、保持は、ナショナルスターチ アンド ケミカル社（National Starch and Chemical Company）が供給するAMPHOMER（登録商標）、及び

ガフ社（GAF）が供給するGANTREZ（登録商標）SP225のような樹脂を使用することにより実現される。一般的に、ヘアスプレー組成物での毛髪保持力が増えるにつれて、毛髪の感触がこわばり、ひいては望ましくなくなる。毛髪保持特性と毛髪感触特性の組み合わせを改良出来たヘアスプレー製品を提供す

(8)

特表2001-527559

ることが望まれる。

最近、ヘアスプレー組成物及びその他のヘアスタイリング組成物、例えばヘアトニック、ローション、リンス、ムース等において、ヘアセッティング剤としての使用を含む種々のパーソナルケア組成物にシリコングラフト型有機主鎖ポリマーを利用することが知られるようになってきた。シリコングラフト型ポリマーは、例えばヘアスプレーの場合には、改良されたた感触のヘアケア組成物を、従来のポリマーヘアセッティング剤と比較して、柔らかさが増したものを作るために使用することができる。

グラフト型ポリマーの性能を改良したいとする希望は末だにある。強化されたグラフト型コポリマーを含むパーソナルケア組成物を提供することが本発明の目的である。

改良された粘着性と付着特性、及び低クリープを高湿度でも示すことにより、改良されたスタイル耐久性の効果を発現する樹脂を含むパーソナルケア組成物を提供することが本発明の更なる目的である。

後記の説明から明かであるこれらの効果及びその他の効果は本発明によって得ることが出来る。

本発明の組成物は、本明細書において記載されているいずれの必要又は任意成分および／または限定を含んでもよく (comprise)、或いはそれから成っていてもよく (consist of)、又はそれから実質的に成る (consist essentially of) ことが出来る。

全てのパーセンテージ及び比率は、別途指摘がない限り重量ベースで計算されている。全てのパーセンテージは、別途指摘がない限り全組成物を基準として計算されている。

全ての成分レベルはその成分の活性レベルを指し、別途指摘がない限り市販品

に含まれる場合がある、溶媒、副生物又はその他の不純物は除外する。

#### 発明の要約

本発明は：

- (a) 粘着性コポリマーであって、前記コポリマーは、約0℃から約45



(9)

特表2001-527559

℃のT<sub>g</sub>を有する有機ポリマー主鎖によって特徴づけられ、前記コポリマーは、アクリル系及びメタクリル系モノマー単位から成る主鎖にグラフト化された1個以上の側鎖を含有し、前記側鎖の各々は、約50℃から約200℃超のT<sub>g</sub>を持ち、前記側鎖の数平均分子量は約1000を超えるものである；及び

(b) パーソナルケア担体、

から成るパーソナルケア組成物に関する。

#### 本発明の詳細な記載

本発明の必須成分は以下に記載されている。本発明の実施態様で有用な様々な任意及び好ましい成分の排他的でない記載も含まれている。

#### グラフト型粘着性ポリマー

本発明の組成物は、組成物の通常、約0.1重量%から約99重量%、好ましくは0.5重量%から約50重量%、更に好ましくは約1重量%から約10重量%のグラフト型ポリマーを含む。組成物に粘着性又は被膜形成性を付与するのに有効な量が使用され、その組成物がその意図した目的のために調合されて有効に適用される限り、それより多いレベルでも少ないレベルでもそれらのポリマーを使用するのを排除することを意図するものではない。粘着性ポリマーとは、溶液として表面に塗布されたのち、乾燥された時、ポリマーが被膜又は融着部を形成することを意味する。このような被膜は、当業者により理解されているように、粘着及び付着強度を有している。

グラフト型ポリマーは、ポリマー状炭素主成分の主鎖に共有結合して、その主鎖から吊り下がったアクリル系及びメタクリル系モノマー単位を特徴とする。

この主鎖は、エチレン性不飽和モノマーの重合から誘導される炭素鎖であるのが好ましく、その場合、前記主鎖は約0℃から約45℃のT<sub>g</sub>を持っている。

グラフト型ポリマーは、少なくとも約20,000の重量平均分子量を持つべきである。加工処理、美的特徴、調合性、等のような実用上の理由から本発明の適用性を制限する場合を除き、分子量に上限はない。一般的に、重量平均分子量は、約10,000,000未満、更に一般的には、約5,000,000未満、そして典型的には約3,000,000未満である。好ましくは重量平均分子

(10)

特表2001-527559

量は約50,000と約2,000,000の間、更に好ましくは約75,000と約1,000,000の間、最も好ましくは約80,000と約750,000の間である。

「グラフトコポリマー」という用語は、ポリマー科学の普通の当業者にとって馴染みがあり、本明細書においては、ポリマー状側鎖部分を、「主鎖」と呼ばれる別のポリマー部分の上に付加する、即ち、「接ぎ木をする (grafting)」ことによつて生じるコポリマーを説明するのに使用する。一般的に、この主鎖は、グラフト部より高分子量である。従つて、グラフト型コポリマーは、吊り下がったポリマー側鎖を有するポリマーとして、更にポリマー側鎖をポリマー主鎖の上に、又はその中に「グラフトすること」即ち、組み入れることから形成されるとして説明出来る。ポリマー主鎖は、ホモポリマーでもコポリマーでもよい。グラフト型コポリマーは様々のモノマー単位から誘導される。

本明細書の方法によつて作られたグラフト型ポリマーは、単一の $T_g$ を有し、相溶しない別個の少なくとも2相を有するコポリマーであることが好ましく、この場合、ポリマー側鎖は互いに密接に関連し合つて、第1の相の中に存在し、このコポリマーのポリマー主鎖は第2の別の相に残つたままである。このように相が相溶しない結果、持っている各 $T_g$ 値の間の温度差が充分大きくなると、これらのコポリマーは2つの別個の $T_g$ を示す、即ち一方の $T_g$ 値は、主鎖のものであつて、もう一方の $T_g$ 値は側鎖のものである。用語 $T_g$ はガラス転移温度を意味し、これは当業者には馴染みのものである。このコポリマーは、必要に応じてグラフト型コポリマーに付いた任意のポリシロキサン側鎖に対応する第3のガラ

ス転移温度を示すこともある。そのような第3の $T_g$ 値が観察出来るかどうかは、そのコポリマーの中ヘシリコーンのパーセント、コポリマーの中のポリシロキサン側鎖の数、持っている各 $T_g$ 値の間の温度差、及びその他の類似の物理的因子を含むいろいろな因子によつて決まる。

毛髪又は皮膚に塗布するパーソナルケア組成物のような組成物にビヒクルが使用されると、このビヒクルによつて毛髪又は皮膚のような、対象となる表面上にポリマーを沈着させることを可能にする。

(11)

特表2001-527559

主鎖のビニルモノマー単位：

本発明のコポリマーは、約50重量%から約98重量%、好ましくは約60重量%から約95重量%、更に好ましくは約70重量%から約90重量%の主鎖のビニルモノマー単位を含む。

主鎖のビニルモノマー単位は、共重合性モノマー、好ましくはエチレン性不飽和モノマーから選ばれる。このモノマーは、コポリマーの要求事項を満たすように選ばれる。本明細書において使用する「共重合性」は、イオン、乳化、分散、Ziegler-Natta、フリーラジカル、基移動又は段階的成長重合のような1種類以上の慣用の合成技術を使う重合反応において、ビニルモノマーがアクリル系又はメタクリル系マクロモノマーと反応又は重合できることを意味する。本発明では、慣用のフリーラジカル開始技術を使って共重合できるモノマー及びマクロモノマーが好ましい。「エチレン性不飽和モノマー」という用語は、本明細書では、モノー、ジマー、トリマー又はテトラマー置換型となることができる少なくとも1個の重合できる炭素-炭素二重結合を含む物質を意味する。

コポリマー全体の溶解特性が得られるならば、モノマー単位は、親水性モノマー（一般的に極性モノマー）、又はこのような親水性モノマーと疎水性モノマー（一般的に低極性モノマー）の混合物から誘導することが出来る。本明細書において使用するように、「親水性モノマー」は、実質的に水溶性であるホモポリマーを生成するモノマーを意味し、「疎水性モノマー」は、実質的に水に不溶性のホモポリマーを生成するモノマーを意味する。

好ましいモノマーには、不飽和アルコール、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和無水物、不飽和モノカルボン酸のアルコールエステル、不飽和ジカルボン酸のアルコールエステル、不飽和無水物のアルコールエステル、不飽和モノカルボン酸のアルコキシシル化エステル、不飽和ジカルボン酸のアルコキシシル化エステル、不飽和無水物のアルコキシシル化エステル、不飽和モノカルボン酸のアミノアルキルエステル、不飽和ジカルボン酸のアミノアルキルエステル、不飽和無水物のアミノアルキルエステル、不飽和モノカルボン酸のアミド、不飽和ジカルボン酸のアミド、不飽和無水物のアミド、不飽和モノカルボン酸の塩、

(12)

特表2001-527559

不飽和ジカルボン酸の塩、不飽和無水物の塩、不飽和炭化水素、不飽和複素環、及びそれらの混合物が挙げられる。

更に好ましいモノマーには、アクリル酸、メタクリル酸、N, N-ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、四級化ジメチルアミノエチルメタクリレート、ビニルピロリドン、アクリル酸又はメタクリル酸のC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキルエステル、スチレン、アルファ-スチレン、*t*-ブチルスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルトルエン、2-メトキシエチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メチルメタクリレート、上記のいずれかの酸及びアミンの塩、及びそれらの組み合わせ物から成る群から選ばれる。

前記主鎖の最も好ましいモノマー単位は、アクリル酸、メタクリル酸、2-メトキシエチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メチルメタクリレート、及びそれらの混合物から成る群から選ばれる。

この主鎖は約0℃から約45℃、好ましくは約0℃から約35℃、そして最も好ましくは約0℃から約25℃のT<sub>g</sub>を有する。

#### アクリル酸及びメタクリル酸マクロモノマー側鎖単位

本発明のコポリマーは、コポリマーの重量の約2重量%から約50重量%、好ましくは約5重量%から約40重量%、そして更に好ましくは約10重量%から約30重量%のアクリル系及びメタクリル系マクロモノマー側鎖単位を含む。

このマクロモノマー単位は、ビニルモノマーと共重合するので、前記マクロモノマーはビニル部分を持つのが好ましい。単一タイプのマクロモノマー単位でも組み合わせ単位、即ち2種類以上のマクロモノマー単位でも本発明で使用出来る。マクロモノマーは、コポリマーの要求事項を満たすように選ばれる。本発明で使用する「共重合性」は、前述のように、マクロモノマーが1種類以上の慣用の合成技術を使用した重合反応においてビニルモノマーと反応できる又は重合でき

(13)

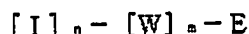
特表2001-527559

ることを意味する。

本発明で有用なマクロモノマーは、ポリマー部分、及び好ましくはエチレン性不飽和モノマー部分である共重合可能な部分を含む。一般的に、好ましいマクロモノマーは、ビニル部分で末端キャップ化されるマクロモノマーである。本発明で使用する「末端キャップ型」は、ビニル部分がマクロモノマーの末端位置か、又はその近くであることを意味する。

マクロモノマーは、当業界の普通のポリマー化学者には馴染みのある種々の標準的合成手順を使って合成出来る。更に、これらのマクロモノマーは、市販のポリマーを原料として合成出来る。一般的に、マクロモノマーの重量平均分子量は、約1000から約50,000である。

好ましいマクロモノマーは、ポリ(アクリレート)及びポリ(メタクリレート)マクロモノマーである。マクロモノマーは、次の一般的式によって例示される



式中、Iは、必要に応じて含まれる開始剤(即ち、 $n=0$ 又は1)であり、Wはモノマー単位であり、Eは末端キャップ化基であり、mは約1から約2000の整数である。

Iは、必要に応じて含まれる化学的な開始剤部分である。理論に制約されることなく、Iは、マクロモノマーの合成に際して使用される化学的開始剤又は溶媒

から誘導することが出来る。Iを誘導出来る開始剤の非限定的例には、水素イオン、水素ラジカル、水素化物イオン、水酸化物イオン、ヒドロキシルラジカル、過氧化物ラジカル、過酸化物質アニオン、 $C_1-C_{20}$ カルボカチオン、 $C_1-C_{20}$ カルバニオン、 $C_1-C_{20}$ 炭素ラジカル、 $C_1-C_{20}$ 脂肪族及び芳香族アルコキシアニオン、アンモニウムイオン、及び置換型アンモニウムイオン(例えば、 $C_1-C_{20}$ アルキル及び $C_1-C_{20}$ アルコキシ置換型)、及びそれらの混合物が挙げられる。Iは、任意の有用な溶媒から誘導出来るのであり、その非限定的例には、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、ヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、及びそれらの混合物が挙げられる。

(14)

特表2001-527559

Wは、アクリル酸モノマー単位、メタクリル酸モノマー単位及びそれらの混合物から成る群から選ばれる。そのようなモノマーの非限定的な部類には、 $C_1-C_{18}$ 直鎖又は分岐鎖アクリル酸エステル及び $C_1-C_{18}$ 直鎖又は分岐鎖メタクリル酸エステル、並びにそれらの混合物が挙げられる。

好ましくは、側鎖のモノマー単位は、アクリル酸（トリメチルシリルアクリレートの加水分解によって作られる）、メタクリル酸（トリメチルシリルメタクリレートの加水分解によって作られる）、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、及びアクリル酸又はメタクリル酸の $C_1-C_{18}$ アルキルエステル及びそれらの混合物から成る群から選ばれる。更に好ましくは、モノマー単位は、アクリル酸（トリメチルシリルアクリレートの加水分解によって作られる）、メタクリル酸（トリメチルシリルメタクリレートの加水分解によって作られる）、*n*-プロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（トリメチルシリル保護型アルコールの加水分解によって作られる）、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート（トリメチルシリル保護型アルコールの加水分解によって作られる）から成る群から選ばれる。最も好ましくは、アクリル酸（トリメチルシリルアクリレートの加水分解によって作られる）、メタクリル酸（トリメチルシリルメタクリレートの加水分解によって作られる）、*n*-プロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、及びそれらの混合物から成る群から選ばれるモノマー単位である。

各側鎖は、約50℃から約200℃、好ましくは約60℃から約150℃、そして最も好ましくは約70℃から約110℃の $T_g$ を持つ。

必要に応じて、粘着性コポリマーは、更に、次の一般的式で例示される1種類以上のポリシロキサンマクロモノマー側鎖から成ることが出来る：



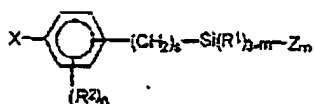
式中、Xは、ビニルモノマー単位と共重合出来るビニル基であり；Yは二価の結合基であり；各Rは、独立して、水素、ヒドロキシル、 $C_1-C_6$ アルキル、 $C_1-C_6$ アルコキシ、 $C_2-C_6$ アルキルアミノ、フェニル、 $C_1-C_6$ アルキル又は

(15)

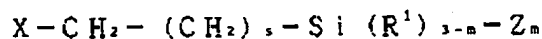
特表2001-527559

アルコキシ置換型フェニルから成る群から選ばれ；Zは、少なくとも約1000の数平均分子量を持つ一価のシロキサンポリマー部分であり、共重合条件のもとで本質的に非反応性である；nは0又は1であり；そしてmは1から3の整数である。ポリシロキサンマクロモノマーは、約1000から約50,000、好ましくは約5,000から約30,000、更に好ましくは約8,000から約25,000の重量平均分子量を有する。

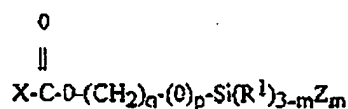
好ましくは、ポリシロキサンマクロモノマーは、次式から選ばれる式を有する



又は



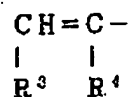
又は



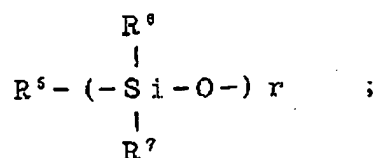
これらの構造式では、sは0から6；好ましくは0、1、又は2；更に好ましくは0又は1の整数であり；mは1から3；好ましくは1の整数である；pは0又は1である；qは、2から6の整数である；各R<sup>1</sup>は、独立して、水素、ヒドロキシル、C1-C6アルキル、C1-C6アルコキシ、C2-C6アルキルアミノ、フェニル、C1-C6アルキル又はアルコキシ置換型フェニル、好ましくはC1-C6アルキル又はC1-C6アルキル又はアルコキシ置換型フェニル、更に好ましくはC1-C6アルキル、尚、更に好ましくはメチルから成る群から選ばれ、R<sup>2</sup>は、C1-C6アルキル又はC1-C6アルキル置換型フェニル、好ましくはメチルから成る群から選ばれる。nは0から4、好ましくは0又は1、更に好ましくは0の整数であり；Xは、

(16)

特表2001-527559



式中、 $\text{R}^3$ は、水素又は $-\text{COOH}$ 、好ましくは $\text{R}^3$ は水素であり； $\text{R}^4$ は水素、メチル又は $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、好ましくは $\text{R}^4$ はメチルである； $\text{Z}$ は



式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、及び $\text{R}^7$ は、独立して、水素、ヒドロキシル、 $\text{C}1-\text{C}6$ アルキル、 $\text{C}1-\text{C}6$ アルコキシ、 $\text{C}2-\text{C}6$ アルキルアミノ、フェニル、 $\text{C}1-\text{C}6$ アルキル又はアルコキシ置換型フェニル、水素、ヒドロキシルから成る群から選ばれ、好ましくは $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、及び $\text{R}^7$ は、 $\text{C}1-\text{C}6$ アルキル；更に好ましくはメチル；並びに $r$ は約14から約700、好ましくは約60から約400、そして更に好ましくは約100から約350の整数である。

本発明で使用する例としてのグラフト型ポリマーには、次のポリマーが挙げられるが、この組成物は合成で使用するモノマーの重量部として表されている：

(i) ポリ(*t*-ブチルアクリレート-*co*-2-メトキシエチルアクリレート-*co*-メタクリル酸)-グラフト-ポリ(*n*-プロピルメタクリレート-*co*-メタクリル酸)

コポリマーの分子量：149,900

主鎖：80%

主鎖の組成：*t*-ブチルアクリレート(53%)、2-メトキシエチルアクリレート(36%)、メタクリル酸(11%)

マクロモノマー側鎖：20%

マクロモノマー側鎖の組成：*n*-プロピルメタクリレート(65%)；メタクリル酸(35%)

マクロモノマー側鎖の分子量：6,000



(17)

特表2001-527559

(ii) ポリ (t-ブチルアクリレート-コ-2-メトキシエチルアクリレート-コ-メタクリル酸) -グラフト-ポリ (イソ-ブチルメタクリレート-コ-メタクリル酸)

コポリマーの分子量：55,000

主鎖：80%

主鎖の組成：t-ブチルアクリレート (53%)、2-メトキシエチルアクリレート (36%)、メタクリル酸 (11%)

マクロモノマー側鎖：20%

マクロモノマー側鎖の組成：イソ-ブチルメタクリレート (65%)、メタクリル酸 (35%)

マクロモノマー側鎖の分子量：8,000

(iii) ポリ (t-ブチルアクリレート-コ-2-メトキシエチルアクリレート-コ-アクリル酸) -グラフト- [ポリ (n-プロピルメタクリレート-コ-メタクリル酸) ; ポリ (ジメチルシロキサン) ]

コポリマーの分子量：83,000

主鎖：77%

主鎖の組成：t-ブチルアクリレート (43%)、2-メトキシエチルアクリレート (38%)、メタクリル酸 (18%)

マクロモノマー側鎖：17%

マクロモノマー側鎖の組成：n-プロピルメタクリレート (60%)、メタクリル酸 (40%)

マクロモノマー側鎖の分子量：6,000

ポリ (ジメチルシロキサン) マクロモノマー側鎖：6%

ポリ (ジメチルシロキサン) の分子量：10,000

(iv) ポリ (t-ブチルアクリレート-コ-2-メトキシエチルアクリレート-コ-アクリル酸) -グラフト- [ポリ (n-プロピルメタクリレート-コ-メタクリル酸) ; ポリ (ジメチルシロキサン) ]

コポリマーの分子量：150,000

(18)

特表2001-527559

主鎖：77%

主鎖の組成：t-ブチルアクリレート（43%）、2-メトキシエチル  
アクリレート（38%）、アクリル酸（18%）

マクロモノマー側鎖：20%

マクロモノマー側鎖の組成：n-プロピルメタクリレート（60%）；  
メタクリル酸（40%）

マクロモノマー側鎖の分子量：10,000

ポリ（ジメチルシロキサン）マクロモノマー側鎖：3%

ポリ（ジメチルシロキサン）の分子量：10,000

本発明のコポリマーは、ビニルモノマーとマクロモノマーの組み合わせ重合により調製される。このコポリマーは、モノマーとマクロモノマーのフリーラジカル重合によって合成出来る。フリーラジカル重合方法の一般的原理はよく知られている。例えば、引用して本明細書に組み入れられている、O d i a n、"P r i n c i p l e s o f P o l y m e r i z a t i o n"、第3版、J o h n W i l e y & S o n s、（1991年）、198-334頁を参照されたい。所望のビニルモノマーとマクロモノマーは、反応が完結した時に反応物の粘度が適度になるような充分な量の共溶媒と一緒に、全部を反応器に入れる。望ましくない停止剤、特に酸素は必要に応じて取り除く。この除去は、アルゴン又は窒素のような不活性ガスを使って排気による、即ちバージによって行なうことが出来る。

。熱開始剤を使う場合、開始剤を入れたのち、開始するために反応系を必要な温度まで高める。これとは別に、レッドックス又は放射線による開始を利用することが出来る。高レベルの転化率を得るのを必要とする場合に限り、重合は、特に数時間が数日間進行させる。次に、通常は蒸発によるか、又は非溶媒を加えてコポリマーを沈殿させることにより溶媒を取り除く。このコポリマーは必要に応じて更に精製することが出来る。

バッチ反応に代えて、半連続式又は連続式プロセスによりコポリマーを作ることが出来る。半連続式プロセスでは、重合反応過程でモノマー又はマクロモノマーを2回以上加える。重合過程で異なる速度で反応する数種のモノマーからコポリ

(19)

特表2001-527559

リマーを作る時にこのプロセスは有利である。添加の各点で反応系に加えるモノマーの割合は、最終生成物のポリマーが、より均一な構造になるように普通の当業者によって調整出来る。言い換えれば、最終生成物のポリマーは、反応器に装入されるモノマーの各タイプに応じて比較的許容されるモノマー含量分布を示すことになる。

このコポリマーは、ビニルモノマーとマクロモノマーの組み合わせ重合により調製される。コポリマー組成は、重合反応容器に装入される、又は別法として連続式もしくは半連続式プロセスで使用される各モノマーの量によって特徴づけられる。

特定のビニルモノマー単位とマクロモノマー単位の適切な選択と組み合わせにより、そして普通の当業者の能力の充分な範囲内でこれらの単位の特定の相対比率を選択することにより、このコポリマーは種々の物理的特性に対して、及びヘアケア用途で広く使用される他の成分との相溶性に対して最適化することが出来る。

当業者には明らかなように、コポリマーは、主鎖にグラフトした1種類以上の側鎖を有することができる。更に、本発明の組成物は、このコポリマーに加えて、側鎖が主鎖にグラフトされていない対応するコポリマーを低いレベルで含むことが出来る。当業界で公知のように、合成グラフト共重合プロセスにより、ポリマー主鎖に共有結合して、その主鎖から吊り下がった側鎖を含まなかったり、1

個或いは2個以上の側鎖を含むポリマー分子の混合物を作ることが出来る。ポリマーサンプルの中の側鎖の量と数平均分子量、及びポリマーサンプルの数平均分子量を知ることにより、ポリマー主鎖当たりの側鎖の平均数を計算することが出来る。

#### パーソナルケア担体

本発明の組成物は、約0.1%から約99.9%、好ましくは約0.5%から約99.0%、そして最も好ましくは約1.0%から約99.9%の適切なパーソナルケア担体を含む。溶媒は、水、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、それらの混合物から成る群から選ばれるのが好ましい。このポリマー

(20)

特表2001-527559

は、約25℃で少なくとも約0.1mg/mL、好ましくは少なくとも約0.5mg/mL、そして更に好ましくは少なくとも約1mg/mLの濃度で可溶性である。

本明細書の合成方法によって作られたグラフトポリマーは、カルボキシル基のような酸性官能性を持つことがあり、ポリマーの溶解度/分散性を促進させるために少なくとも一部分中和した形で普通は使用される。更に、中和された形を使用すると、シャンプーすることによりヘアスタイリング組成物は毛髪から取り除かれやすくなる。そのような中和の程度は、約10%から100%、更に好ましくは約20%から約90%、尚、更に好ましくは約40%から約85%の範囲のグラフトポリマーの酸性官能性の中和である。

酸性官能性を有するグラフトポリマーの中和は、有機又は無機塩基物質を使うことにより前記の中和を行なうためにいずれの慣用の、又はそうでなければその他の公知の技術によって達成出来る。金属塩基がこの目的に特に有用である。適切な塩基中和剤には、限定はされないが、水酸化アンモニウム、アルカリ金属水酸化物、又はアルカリ土類金属水酸化物であり、好ましくは水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムである。その他の好適な中和剤には、限定はされないが、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール (AMPD)、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール (AEPD)、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (

AMP)、2-アミノ-1-ブタノール (AB)、モノエタノールアミン (MEA)、ジエタノールアミン (DEA)、トリエタノールアミン (TEA)、モノイソプロパノールアミン (MIPA)、ジイソプロパノールアミン (DIPA)、トリエタノールアミン (TIPA) 及びジメチルステアルアミン (DMS) のようなアミン類又はアミノアルコール類が挙げられる。好ましくはアミン類及び金属塩基類である。

塩基性官能基、例えばアミノ基、を含むグラフトポリマーの中和は、同様に、有機又は無機酸、例えば塩化水素、で少なくとも一部分中和されるのが好ましい。中和は、前記中和を達成するのにいずれの慣用の又はそれ以外の公知の技術に

(21)

特表2001-527559

よって達成出来る。中和の好ましい程度は、酸性官能性の中和の場合に説明したのと同じ程度である。本明細書の方法によって作られるいずれかの中和されたグラフトポリマーの溶解度は、所望の酸又は塩基中和が終わって初めて決定すべきである。

ヘアケア組成物に含まれる溶媒は、全組成物の約80%から約99%、好ましくは約85%から約98%、更に好ましくは約90%から約95%のレベルである。

本発明の組成物に必須の溶媒は、水、 $C_2-C_3$ の一価のアルコール、及びそれらの混合物から成る群から選ばれる。含まれることがあるとすればイソプロパノールのような $C_3$ アルコールは、組成物の僅か約15重量%、好ましくは僅か約12重量%、更に好ましくは僅か約10重量%のレベルで使用すべきである。高レベルの $C_3$ の一価アルコールから発生することがある潜在的臭気の問題のために、高レベルのこのアルコールは本発明の組成物では望ましくない。好ましい極性溶媒相は、水、エタノール、及びそれらの混合物を含む。

水とアルコールとの混合物、例えば水-エタノール、又は水-イソプロパノール-エタノールが使用される場合、組成物の水含量は、一般的に全組成物の、約0.5重量%から約99重量%、好ましくは約5重量%から約50重量%の範囲である。そのような混合物では、アルコール溶媒は、一般的に全組成物の約0.5重量%から約99重量%、好ましくは約50重量%から約95重量%の範囲で

含まれる。

尚、本発明の別の局面では、ヘアスプレー組成物のようなヘアスタイリング製品が提供されるが、これは、レベルを下げた揮発性有機溶媒を含む。本発明の低揮発性有機溶媒ヘアスプレー組成物は、僅か80%の揮発性有機溶媒（例えば、アルカノールを含むが水は含まない）を含む。本特許で使用するように、揮発性有機溶媒は、少なくとも1個の炭素原子を持ち、かつ20℃で0.1mmHg超の蒸気圧を示す溶媒を意味する。

低揮発性有機溶媒ヘアスタイリング製品では、組成物は一般的に、少なくとも10重量%の水を含む。この組成物は、少なくとも約11%、12%、13%、

(22)

特表2001-527559

14%、15%、又はそれを超える水を含むことも特に予想される。

本発明の低揮発性有機溶媒組成物は、最高約90%、好ましくは最高約70%、更に好ましくは最高約60%、尚更に好ましくは僅か約50%の水；及び約10%から約80%、好ましくは約20%から約80%、更に好ましくは約40%から約80%の揮発性有機溶媒を含む。この組成物は、僅か約75%、65%、55%、又はその他のレベルの揮発性有機溶媒を含むことに限定することが出来ることも予想される。

更に、この組成物は、組成物の約0.1重量%から約15重量%、好ましくは約0.5重量%から約10重量%、更に好ましくは約2重量%から約8重量%のレベルで存在する分岐鎖炭化水素溶媒を含むことがある。低沸点のシリコンオイルも有用である。

分岐鎖炭化水素溶媒は、少なくとも約105℃、好ましくは少なくとも約110℃、更に好ましくは少なくとも約125℃、最も好ましくは少なくとも約150℃の沸点を特徴とする。沸点は一般的に、約260℃以下、好ましくは約200℃以下でもある。選ばれる炭化水素は、毛髪及び皮膚を局所塗布するのに対しても安全でなければならない。

分岐鎖炭化水素溶媒は、 $C_{10}$  -  $C_{14}$ 分岐鎖炭化水素、及びその混合物、好ましくは $C_{11}$  -  $C_{13}$ 分岐鎖炭化水素、更に好ましくは $C_{12}$ 分岐鎖炭化水素から成る群から選ばれる。飽和炭化水素が必ずしも不飽和炭化水素に取って代わらうと

する必要はないけれども、飽和炭化水素は好ましい。

好適な非極性溶媒の例には、前記鎖長のイソパラフィンが挙げられる。イソパラフィンは、Exxon Chemical Co. が市販している。例えば、Isopar (登録商標) G ( $C_{10}$  -  $C_{11}$ イソパラフィン)、Isopar (登録商標) H及びK ( $C_{11}$  -  $C_{12}$ イソパラフィン)、及びIsopar (登録商標) L ( $C_{11}$  -  $C_{13}$ イソパラフィン) が挙げられる。最も好ましい非極性溶媒は、 $C_{12}$ 分岐鎖炭化水素、特にイソドデカンである。イソドデカンは、Prepers Inc. (米国、NJ州、South Plainfield) からPermethly (登録商標) 99Aとし市販されている。

(23)

特表2001-527559

可塑剤

本発明の組成物は、必要に応じてグラフト型ポリマー用の可塑剤を含むことが出来る。ヘアケア製品で使用するため、又は毛髪もしくは皮膚に局所塗布するための好適ないずれの可塑剤も使用出来る。当業界では多種多様な可塑剤が知られている。これらには、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸トリエチル、グリセリン、アジピン酸ジイソブチル、スレアリン酸ブチル、及びプロピレングリコールが挙げられる。可塑剤は、一般的に、組成物の約0.01重量%から約10重量%、好ましくは約0.05重量%から約3重量%、更に好ましくは約0.05重量%から約1重量%のレベルで使用される。

任意成分粘着性ポリマー

本発明の組成物は追加の粘着性ポリマーを含むことが出来る。本発明の組成物は、組成物の約0.1重量%から約15重量%、好ましくは約0.5重量%から約8重量%、更に好ましくは約1重量%から約8重量%の粘着性ポリマーを含む。組成物に粘着性又は被膜形成性を付与するのに効果的な量を使用する限り、及び組成物を意図する目的のために調合して有効に利用することが出来る限り、粘着性ポリマーを前記のレベル以上又は以下の使用を排除することを意図するもの

ではない。粘着性ポリマーは、溶液として表面に塗布したのち乾燥した時に、このポリマーが被膜を形成することを意味する。当業者が承知の通り、このような被膜は、粘着及び付着強度を持つ。

ポリマー主鎖は、粘着性スタイリングポリマーと相溶性があるように選ばれる。「相溶性がある」とは、ポリマーが適当な溶媒に入れられると、ポリマーが安定な溶液を形成する、即ちポリマーが溶解性で競合せず、従って、相分離が起きず、そして溶液が乾燥すると、2相のマクロ相での分離を生ずることなく、均一な被膜が形成されることを意味する。適当な溶媒とは、本明細書に記載しているレベルで非シリコーン及びシリコーングラフト型ポリマーを実質的に完全に溶解する溶媒である。ポリマーブレンド物は、比較的透明なヘアスプレー系を形成する(450 nmでの透光率%が、概ね80%超である)。ある種の可塑剤は曇っ

(24)

特表2001-527559

た被膜を形成するばかりでなく、間違った中和レベルを形成することがあると認識されている。従って、このことは、相溶性に関して本明細書での定義から外れることになる。相溶性は、ポリマーを共溶媒に溶解させたのち、溶媒を蒸発させて被膜を形成させることにより試験することが出来る。非相溶性ポリマーでは、2つのポリマーの相が大規模に相分離を起こすので機械的性質が劣り、曇った被膜を形成する。相溶性は完全に異なった構造を持つ2種類のポリマーの間でも起こるけれども、各主鎖の組成を互いに似たものにするか、或いは同じものにすることによって相溶性とするのが好ましい。

粘着性ポリマーは、少なくとも約20,000、好ましくは約25,000を超える、更に好ましくは約30,000を超える、最も好ましくは約35,000を超える重量平均分子量を持つべきである。加工処理、美的特徴、調合性等のような実用上の理由から本発明の適用性を制限する場合を除き、分子量に上限はない。一般的に、重量平均分子量は、約10,000,000未満、更に一般的には、約5,000,000未満、そして典型的には約2,000,000未満である。好ましくは重量平均分子量は約20,000と約2,000,000の間、更に好ましくは約30,000と約1,000,000の間、最も好ましくは約40,000と約500,000の間である。

好ましくは、本発明の強化されたグラフトポリマー対粘着性ポリマーの重量比は、約1:10から1:1、好ましくは約1:5から約1:1の範囲である。

本発明で使用する例としての粘着性ポリマーには次のものが挙げられるが、構造式に続く数字は、重合反応器に装入されるモノマーの重量比を示している：

(i) アクリル酸/ $\epsilon$ -ブチルアクリレート 25/75

(ii) ジメチルエチルアミノエチルメタクリレート/イソブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルメタクリレート 40/40/20

(iii)  $\epsilon$ -ブチルアクリレート/アクリル酸 65/35

(iv) 塩化メチルで処理した四級化されたポリマー (ii)。

粘着性ポリマーは、モノマーのフリーラジカル重合のような前述の重合により合成出来る。



(25)

特表2001-527559

前述のように、粘着性ポリマーの溶解度は、中和後ばかりでなく、もし必要ならば、界面活性剤、可溶化剤、等のような極性溶媒相に入れることが出来る別の成分を加えた後でも測定すべきである。

本発明の組成物は、とりわけヘアセッティング組成物、特にヘアスプレー組成物やヘアセッティングトニック用の、当業界で公知のいずれのタイプの成分も含めて必要に応じて多種多様な追加の任意成分を含むことが出来る。限定されるものではないが、これらの成分には界面活性剤（フッ素化界面活性剤及びシリコンポリオールを含む）、及びイオン強度調整剤、噴射剤、ヘアコンディショニング剤（例えば、シリコン流体、脂肪族エステル、脂肪族アルコール、長鎖炭化水素、カチオン界面活性剤等）が挙げられる。

#### イオン強度調整剤システム

必要に応じて、本発明の組成物は、ヘアスプレー組成物の粘度を下げるために有効量の界面活性のないイオン強度調整剤システムを含むことが出来る。使用する場合、イオン強度調整剤は組成物の少なくとも約0.01重量%の濃度で本組成物中に入れる。上限はヘアセッティング樹脂が溶解、又は分散したまま存在するように、本発明の特定の組成物中に存在し得るイオン強度調整剤の最大量によ

って決まる。当業者には理解されるように、組成物のイオン強度が増加すると、この樹脂は最終的に溶液から沈降するか或いはそうでなければ極性液体キャリアの中にはもはや溶解又は分散されないまま残る。イオン強度調整剤システムの濃度の上限は、組成物の中に存在する特定のイオン強度調整剤、液体ビヒクル、樹脂及びその他の成分によって決まる。従って、例えば使用出来るイオン強度調整剤の最大量は、水が多い組成物と比較して、より少ない水を含む液体ビヒクルでの組成物の場合には、少なくなる傾向がある。本組成物は、一般的に約4重量%以下、更に一般的には約2重量%以下、そして典型的には約1重量%以下のイオン強度調整剤を含む。好ましくは、本組成物は、約0.01%から約0.5%、更に好ましくは約0.01%から約0.1%のイオン強度調整剤システムを含む。

イオン強度調整剤システムはモノマーカチオンとモノマーアニオンの混合物を

(26)

特表2001-527559

含む。イオン強度調整剤システムのイオンは非界面活性である、即ちそれらは表面張力を大幅に下げない。この目的から、非界面活性とは0.5%水溶液濃度で表面張力を5.0ダイン/cm<sup>2</sup>未満だけ減少させるイオンを意味することとする。概ね、このイオン強度調整剤システムのイオンは、いずれかの脂肪族鎖、又は直鎖もしくは分岐鎖型有機ヘテロ鎖の中に電荷当たり最大で4個以下の炭素原子、好ましくは2個以下の炭素原子を持つことを特徴とする。

イオン強度調整剤システムは、酸-塩基反応の生成物であるタイプのモノマーイオンを含む。従って、塩基性及び酸性イオン、OH<sup>-</sup>及びH<sup>+</sup>は、組成物中には存在してよいけれども、このイオン強度調整剤システムの一部を構成しない。このイオンは、遊離イオンとして、即ち解離した形で組成物中に存在出来るような形で組成物中に組み込まれる。加えたイオンの全てが遊離イオンとして組成物中に存在することは必ずしも必要ではないが、加えられたイオンは、組成物の中に少なくとも一部分が溶解又は解離していなければならない。イオン強度調整剤は、例えば可溶性塩の添加、又は酸及び塩基の混合物の添加又はそれらの組み合わせによりヘアスタイリング組成物の中に組み入れることが出来る。イオン強度調整剤システムのアニオンもカチオンも組成物に含まれることは、本発明には欠

くことが出来ない視点である。

使用に好適なカチオンには、例えば、リチウム、ナトリウム及びカリウムのようなアルカリ金属と、マグネシウム、カルシウム及びストロンチウムのようアルカリ土類金属が挙げられる。二価カチオンの中ではマグネシウムが好ましい。好ましい一価の金属イオンは、リチウム、ナトリウム及びカリウム、特にナトリウム及びカリウムである。本組成物への適切な添加手段には、例えば塩基、例えば水酸化物、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム、並びに液体キャリアに可溶性の塩、例えば下記のようなモノマーアニオンの塩としての添加が挙げられる。

その他の好適なカチオンには、例えばアンモニウム、モノー、ジー、及びトリエタノールアミン、トリエチルアミン、モルホリン、アミノメチルプルバノール(AMP)、アミノエチルプロパンジオール等の四級アンモニウムイオン及びカチオンアミン類のような有機イオンが挙げられる。アンモニウム及びアミン類は

(27)

特表2001-527559

塩酸塩のような塩の形で提供されるのが好ましい。

使用出来るモノマーアニオンには、ヘアスタイリング組成物の中で解離した形で存在出来る、塩化物、フッ化物、臭化物及びヨウ化物、特に塩化物のようなハロゲンイオン、硫酸塩、エチル硫酸塩、メチル硫酸塩、シクロヘキシルスルファミン酸塩、チオ硫酸塩、トルエンスルホン酸塩、キシレンスルホン酸塩、クエン酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩、アジピン酸塩、コハク酸塩、サッカリン酸塩、安息香酸塩、乳酸塩、ホウ酸塩、イセチオン酸塩、酒石酸塩及びその他のモノマーアニオンが含まれる。アニオンは、例えば液体ビヒクルに少なくとも一部分可溶性である酸又は塩、例えば酢酸、クエン酸、硝酸、塩酸、硫酸等のナトリウム又はカリウム塩の形で本組成物に加えることが出来る。好ましくはそのような塩はビヒクルに完全に可溶性である。

イオン強度調整剤を使用することは、低揮発性有機溶媒組成物の中では特に有用であり、シリコンマクロマー含有ポリマーを使用する際に最も有用である。

#### パーソナルケア組成物

本発明は、シャンプー、石鹸、ローション、クリーム、発汗抑制剤、ネイルエ

ナメル、スティック形口紅、ファンデーション、マスカラ、日焼け止め、ヘアスプレー組成物、ムース、及びヘアセッティングトニックを含めて、多種多様なパーソナルケア組成物を包含している。流動性がある組成物、例えば好ましくはスプレー用途に適当な低粘度組成物ばかりでなく比較的高粘度の組成物も考慮の対象とされる。

本発明で使用するのに適するパーソナルケア担体は、1994年4月26日に発行されて、Robinson等に付与された米国特許第5,306,485号、及び1991年3月26日に発行されて、Schmidt等に付与された米国特許第5,002,680号に記載されていて、その両特許は引用して本明細書に組み入れられている。本発明のヘアスプレー組成物及びムースは、エロゾルディスプレイスベンサー又はポンプスプレーディスプレイスベンサーである容器から分配することが出来る。このようなディスプレイスベンサー、即ち容器は当業者は承知であり、アメリカンナショナルキャン社 (American National Can Corp.

(28)

特表2001-527559

）、コンチネンタル キャン社（Continental Can Corp.）を含めた様々な製造業者から市販されている。

ヘアスプレー組成物を加圧式エロゾル容器から分配しようする場合、知られている1種以上の慣用のエロゾル噴射剤から成る噴射剤が組成物を噴射するのに利用される。使用に好適な噴射剤は、慣用的にエロゾル容器用に使用されるいずれの液化ガスでもよい。

使用に好適な噴射剤は、揮発性炭化水素噴射剤であり、これにはプロパン、ブタン及びイソブタンのような3ないし4個の炭素原子の液化低級炭化水素が挙げられる。その他の好適な噴射剤は、デュポン（Du Pont）によりDyme 1152Aとして供給される、1, 2-ジフロオロエタン（Hydrofluorocarbon 152A）のようなヒドロフルオロカーボンである。その他の例の噴射剤は、ジメチルエーテル、N-ブタン、イソブタン、プロパン、窒素、二酸化炭素、一酸化二窒素及び大気ガス、並びにそれらの混合物である。

エロゾル噴射剤は本組成物と混合してもよく、混合される噴射剤の量はエロゾル業界で周知の標準的因子によって決まる。一般的に、液化噴射剤の場合、

噴射剤の濃度は全組成物の約10重量%から約60重量%、好ましくは全組成物の約15重量%から約40重量%である。

代わって、アメリカン ナショナル キャン社から商品名SEPROで販売されているタイプの2区画缶のような、噴射剤がヘアスタイリング組成物と接触しないで分離されている加圧式エロゾルディスペンサーも使用出来る。

その他の好適なエロゾルディスペンサーは、使用される前はポンプ又は等価の装置によってディスペンサーの中に充填出来る圧縮空気である噴射剤を特徴とするものである。このようなディスペンサーは、両方とも引用して本明細書に組み入れられている、1978年3月7日付けでOlofssonに付与された米国特許第4,077,441号、及び1989年7月25日付けでTerSteggeに付与された米国特許第4,850,577号、並びに同じく引用して本明細書に組み入れられている、1992年2月21日付けで出願されたGosselin等の米国特許出願第07/839,648号に記載されている。使用に適する

(29)

特表2001-527559

圧搾空気エーロゾル容器は、プロクター&ギャンブル社 (Procter & Gamble Company) によっても、それらの商品名VIDAL SASSO ON AIRSPRAY (登録商標) ヘアスプレーとして現在市販されている。

慣用の非エーロゾルポンプスプレーディスペンサー、即ちアトマイザーも使用出来る。

その他のヘアスタイリング組成物にはトニック及びローションが挙げられ、これらは典型的には慣用のボトル又はチューブに分配され、毛髪に直接塗布されるか、又は始めは手に、そしてその後で毛髪に分配される。

本発明のヘアセッティング配合は、必要に応じて慣用のヘアケア化合物補助剤を含むことが出来る。一般的に、補助剤は合計で約0.05重量%から約5重量%、そして好ましくは約0.1重量%から約3重量%である。このような慣用の、必要に応じて使用する補助剤は当業者には周知であり、前述のものに加えて、エモリエント；種々のラノリン化合物のような潤滑剤及び浸透剤；タンパク質加水分解生成物及びその他のタンパク質誘導体；エチレン付加物及びポリオキシエ

チレンコレステロール；色素、毛染め剤、漂白剤、還元剤及びその他の着色剤；pH調整剤、日焼け止め、保存剤；増粘剤（例えば、キサントガムのようなポリマー増粘剤）；並びに香料が挙げられる。

#### 製造方法

本発明のパーソナルケア組成物は、慣用の配合と混合技術を使って製造出来る。

#### 使用方法

本発明の組成物は、本発明のパーソナルケア組成物を提供する慣用の方法で使用する。前記の方法は一般的に製品の有効量を使用することを含む。例えば、ヘアスプレー組成物では、毛髪を所望の毛髪スタイルにする前および／または後で、前記組成物を所望通り乾燥している毛髪に、又は僅かに湿った毛髪、或いは濡れた毛髪に塗布する。次に、この組成物が乾燥するか、又は組成物を乾燥させる。「有効な量」とは、所望の効果を発現するのに十分な量を意味する。

次の実験と実施例によって本発明の範囲内の実施態様を更に説明する。これら

(30)

特表2001-527559

は単に説明を目的とするものであって、本発明の多数の変形は本発明の精神と範囲を逸脱することなく可能なので、本発明を限定するものとして解釈すべきではない。

### 実験

次の合成は、本発明の組成物に有用なグラフト型ポリマーの例である。

#### パラビニルベンゾイルクロリドの合成：

アルゴン雰囲気下でマグネチックスターラー付きの清浄な丸底フラスコに、ベンゼン（25 ml）中に懸濁させたパラビニル安息香酸（10 g、0.067モル）を加える。塩化オキサリル（25 g、0.197モル）をこのフラスコに加える。この混合物を8時間攪拌するが、反応過程で発生するガスをバージするために連続流のアルゴンで絶えずフラッシングする。溶媒及び過剰の塩化オキサリルは真空条件のもとで追い出す。最後に、この生成物を真空蒸留すると、パラ

ビニルベンゾイルクロリドが生成する。理論収率の約90%である。

#### ビニルフェニル 末端停止型ポリ（n-プロピルメタクリレート-コ-メタクリル酸）マクロモノマーの合成：

マグネチックスターラー付きで、アルゴンでわずかに加圧にした（8 psi）丸底フラスコに、テトラヒドロフラン（1 L）、トリメチルシリルメタクリレート（100 g、0.632モル）、及びn-プロピルメタクリレート（100 g、0.780モル）を加える。この溶液を-78℃に冷却した後、アニオン重合メカニズムによる連鎖成長反応を行なうために、ジフェニルヘキシルリチウム（0.0275モル）（THFの中で1：1のモル比のsec-ブチルリチウムと1,1-ジフェニルエチレンを加えることにより調製される）で開始させる。0.5時間連続的に攪拌したのち、ビニルベンゾイルクロリド（8.33 mL、0.05モル）をこの溶液に装入して0.5時間攪拌を続ける。次に、この溶液を周囲温度まで加温したのち、H<sub>2</sub>O（10 mL）を加えて0.25時間攪拌して酸基を脱保護（deprotect）する。重量平均分子量は約6000であるこのマクロモノマーは、生成した溶液をヘキサン中で沈殿したのち、その沈殿物を集めて真空乾燥することにより得られる。

(31)

特表2001-527559

コポリマー 1

ポリ (t-ブチルアクリレート-コ-2-メトキシエチルアクリレート-コ-アクリル酸) -グラフト- [ポリ (n-プロピルメタクリレート-コ-メタクリル酸) : ポリ (ジメチルシロキサン) ] コポリマーの合成:

還流冷却器、温度制御部、機械的攪拌機構が付き、そしてアルゴンでわずかに加圧 (8 p s i) にした丸底フラスコに、アセトン (0.5 L)、t-ブチルアクリレート (22.3 g)、2-メトキシエチルアクリレート (36 g)、アクリル酸 (18 g)、ポリ (ジメチルシロキサン) マクロモノマー (6 g) (チッソ社、東京、日本国)、及びビニルフェニル-末端停止型 (n-プロピルメタクリレート-コ-メタクリル酸) マクロモノマー (18 g) (実施例 2 から) を加える。全成分が溶解するまで溶液を攪拌したのち、60℃に加熱する。アゾビスイソブチロニトリル (0.7 g) をこの系に加える。10時間後、溶液を冷却したのち

、水中で沈殿させると、シリコーン変性グラフトコポリマーが得られる。

コポリマー 2

ポリ (t-ブチルアクリレート-コ-2-メトキシエチルアクリレート-コ-メタクリル酸) -グラフト- [ポリ (n-プロピルメタクリレート-コ-メタクリル酸) コポリマーの合成:

還流冷却器、温度制御部、機械的攪拌機構が付き、アルゴンでわずかに加圧 (8 p s i) にした丸底フラスコに、アセトン (0.5 L)、t-ブチルアクリレート (42.4 g)、2-メトキシエチルアクリレート (29 g)、メタクリル酸 (9 g)、及びビニルフェニル-末端停止型 (n-プロピルメタクリレート-コ-メタクリル酸) マクロモノマー (20 g) (実施例 2 から) を加える。全成分が溶解するまで溶液を攪拌したのち、60℃に加熱する。アゾビスイソブチロニトリル (0.5 g) をこの系に加える。10時間後、溶液を冷却したのち、水中で沈殿させると、グラフトコポリマーが得られる。

実施例実施例 1-4

次の実施例は、本発明の非エロゾルヘアスプレー組成物を説明している。

(32)

特表2001-527559

実施例番号

成分 (重量%)	1	2	3	4
コポリマー <sup>1</sup>	4.00	4.75	5.50	5.50
イソドデカン <sup>2</sup>	1.00	1.00	1.00	3.00
ジイソプロピル	0.40	0.75	0.90	0.55
ブチルアジベート				
水酸化ナトリウム <sup>3</sup>	0.96	1.20	1.44	1.6
香料	0.10	0.10	0.10	0.10
水	17.00	20.00	20.00	18.00
エタノール <sup>4</sup>	76.64	71.95	70.56	71.25

<sup>1</sup>: コポリマー1

<sup>2</sup>: 米国、NJ州、South Plainfieldの  
Presperse社製のPERMETHLY 99A

<sup>3</sup>: 水酸化ナトリウムは有効分量30%である。

<sup>4</sup> SDA 40 (100%エタノール)

実施例5

次の実施例は本発明の代表的ヘアコンディショナー組成物である。

<u>成分</u>	<u>重量%</u>
水	総量で100%まで
香料	0.10
ステアリルアルコニウムクロリド	0.87
メチルクロロイソチアゾリノン	
メチルイソチアゾリノン	0.03
水酸化ナトリウム溶液 (30重量%)	0.70
コポリマー1	3.00
エタノール	20.0

エタノールの中でコポリマー1を分散したのち、残りの成分を加えて約30分間攪拌することにより、この生成物を調製する。

実施例6



(33)

特表2001-527559

次の実施例は、本発明の代表的ヘアスタイリングゲル組成物である。

<u>成分</u>	<u>重量%</u>
コポリマー 2	2.50
水	総量で100%まで
Carbomer 940	0.50
水酸化ナトリウム溶液 (30重量%)	0.80
Panthenol	0.05
Polysorbate 80	0.20
香料	0.20

水の中でコポリマー 2 及び Carbomer 940 を分散したのち、水酸化ナ

トリウムを加えることにより、この生成物を調製する。この混合物を約1時間半  
攪拌したのち、残りの成分を加える。

#### 実施例 7

次の実施例は、本発明の代表的スプレーオンゲルの毛髪用組成物である。

<u>成分</u>	<u>重量%</u>
水	総量で100%まで
エタノール	15.00
Panthenol	0.05
水酸化カリウム溶液 (45重量%)	0.50
香料	0.20
コポリマー 1	2.00

エタノールの中でコポリマー 1 を溶解したのち、水及び水酸化カリウム溶液を  
加えて、コポリマーを溶媒へ導入しやすくするために加えてこの生成物を調製す  
る。この混合物を1時間半攪拌したのち、その他の成分を混入させる。

#### 実施例 8

次の実施例は、本発明の代表的ヘアスタイリングムース組成物である。

<u>成分</u>	<u>重量%</u>
水	総量で100%まで

(34)

特表2001-527559

ラウラミンオキサイド	0.20
Panthenol	0.05
香料	0.05
コポリマー 2	3.00
水酸化ナトリウム溶液 (30重量%)	1.00
イソブタン	7.00

水の中にコポリマー 2 を溶解したのち、1 時間半混合しながら水酸化ナトリウム溶液を加えることにより、この生成物を調製する。その他の成分 (イソブタンを除く) を加えたのち、更に 10 分間混合する。次に、アルミニウム製エーロゾール缶にこの生成物バッチの 93 部を充填し、刻み目付きのバルブを所定の位置

に取り付け、最後に圧力は 7 部のイソブタンを充填して加圧する。この組成物は、毛髪に塗布してコンディショニング、スタイリング及び保持を発現させるのに有用である。

#### 実施例 9

##### 日焼け止め組成物

成分	重量%
水	総量で 100% まで
Carbomer 1342 <sup>[1]</sup>	0.16
メトキシケイ皮酸オクチル	0.50
Dimethicone copoly 1	0.10
酢酸トコフェリル	0.10
水酸化ナトリウム (30 重量% 溶液)	1.50
エタノール	40.00
コポリマー 2	4.00

<sup>[1]</sup> B. F. Goodrich から Carbopol (登録商標) 1342 として入手できる。

水、エタノール、水酸化ナトリウム溶液及びコポリマー 2 を 1 時間半混合する。残りの成分を加えたのち、更に半時間混合する。

(35)

特表2001-527559

実施例 10

次の実施例は、本発明の代表的抗アクネ組成物である。

<u>成分</u>	<u>重量%</u>
コポリマー 1	2.00
水	総量で100%まで
エタノール (SDA 400)	40.00
Carbomer 940	0.75
水酸化ナトリウム溶液 (30重量%)	0.90
サリチル酸	2.00
水、エタノール、コポリマー 1、及び Carbomer を一緒に約10分間	

混合することにより、この生成物を調製する。残りの成分を加えたのち、この混合物を更に30分間攪拌する。この組成物は、改良された耐水性を付与するために皮膚に塗布するのに有用であり、にきびの処置をするのに有用である。

実施例 11

次の実施例は、本発明の代表的ネイルポリッシュクリアコート組成物である。

<u>成分</u>	<u>重量%</u>
コポリマー 2	15.00
エタノール	42.00
アセトン	40.00
NaOH 溶液、30%	3.00

全ての成分が分散するまで混合することにより、この生成物を調製する。

実施例 12

次の実施例は、本発明の代表的な顔のしわ取り組成物である。

<u>成分</u>	<u>重量%</u>
コポリマー 2	6.00
NaOH 溶液、30%	2.10
DRO 水	総量で100%まで

全ての成分が分散するまで混合することにより、この生成物を調製する。

(35)

特表2001-527559

実施例 13

次実施例は、本発明の代表的スタイリングローション組成物である。

<u>成分</u>	<u>重量%</u>
コポリマー 1	4.00
Natrosol 250HH <sup>1</sup>	0.50
NaOH溶液、30%	1.35
Kathon CG	0.03
エタノール	8.00
DRO水	総量で100%まで

<sup>1</sup>: Aqualonによって納入されたNatrosol 250HH-ヒ

ドロキシエチルセルロース

コポリマーを先ず、エタノールに溶解したのち、残りの成分から成るプレミックスに加えて充分に分散するまで混合する。

実施例 14

次の実施例は、本発明の代表的ひげ剃り後の散布液組成物である。

<u>成分</u>	<u>重量%</u>
コポリマー 1	2.00
NaOH溶液、30%	0.60
エタノール	50.00
香料	0.20
メントール	0.20
DRO水	総量で100%まで

全ての成分が分散するまで混合することにより、この生成物を調製する。

(37)

特表2001-527559

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 98/09673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation (language) other than machine documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP D 815 848 A (OREAL) 7 January 1998 see claim 1	1
A	EP D 491 169 A (LINTEC CORP) 24 June 1992	
A	WO 95 00106 A (PROCTER & GAMBLE; WELCH ROSEMARY JANE (GB); BODSWORTH EMMA LOUISE) 5 January 1995	
A	EP D 391 273 A (SHIONOGI & CO; NISSHIN KAGAKU KOGYO KK (JP)) 10 October 1990	
A	WO 96 00562 A (PROCTER & GAMBLE) 11 January 1996	
A	WO 95 06078 A (PROCTER & GAMBLE) 2 March 1995	

☐ Further documents are filed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" documents which may throw doubt on priority claims or which is filed to substantiate the publication date of another claim or other specific reason (as specified)

"O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but used to substantiate its principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to include an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 1998

Date of mailing of the international search report

15/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5010, D-69110 Heidelberg  
Tel.: +49 (0) 622 204-2040, Fax: +49 (0) 622 204-2041  
Fax: +49 (0) 622 204-2041

Authorized officer

Stienon, P

Form PCT/ISA/210 (March 2003) (July 1992)

(38)

特表2001-527559

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 95/09673

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0815848 A	07-01-1998	FR 2750321 A	02-01-1998
		CA 2209462 A	28-12-1997
		JP 10059816 A	03-03-1998
EP 0491169 A	24-06-1992	JP 4216886 A	06-08-1992
		DE 69107976 D	13-04-1995
		DE 69107976 T	13-07-1995
		US 5252395 A	12-10-1993
WO 9500106 A	05-01-1995	AU 7200594 A	17-01-1995
EP 0391273 A	10-10-1990	JP 2262511 A	25-10-1990
		JP 2740541 B	15-04-1998
		DE 69006242 D	10-03-1994
		DE 69006242 T	05-05-1994
		OK 391273 T	28-02-1994
		ES 2062147 T	15-12-1994
WO 9600562 A	11-01-1996	US 5229435 A	20-07-1993
		AU 682270 B	25-09-1997
		AU 2661295 A	25-01-1996
		CA 2193366 A	11-01-1996
		CN 1151691 A	11-06-1997
		CZ 9603723 A	11-06-1997
WO 9506078 A	02-03-1995	EP 0768862 A	23-04-1997
		HU 76720 A	28-10-1997
		JP 10502079 T	24-02-1998
		AU 7560094 A	21-03-1995
		AU 7630994 A	21-03-1995
		BR 9407560 A	31-12-1996
		BR 9407627 A	21-01-1997
		CA 2169087 A	02-03-1995
		CA 2169091 A	02-03-1995
		CN 1133603 A	16-10-1996
		CN 1133604 A	16-10-1996
		CZ 9600528 A	12-06-1996
		CZ 9600529 A	12-06-1996
		EP 0715637 A	12-06-1996
		EP 0715638 A	12-06-1996

Form PCT/GA/10 (Patent Cooperation Treaty July 1990)

(39)

特表2001-527559

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 98/09673

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9506078 A		HU 73653 A	30-09-1996
		HU 73651 A	30-09-1996
		JP 9501728 T	18-02-1997
		JP 9501729 T	19-02-1997
		NO 960681 A	23-04-1996
		NO 960682 A	22-04-1996
		NO 9506079 A	02-03-1995
		US 5622694 A	22-04-1997

Form PCT/ISA/210 (examined family members) (July 1999)

(40)

特表2001-527559

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 ニジャコースキー, ティモシー ロイ  
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、  
シャロン、パーク、レーン 4093、アパ  
ートメント 15